

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172149

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 4/00
A 6 1 L 27/00
B 2 9 C 39/02
G 0 2 B 1/04
G 0 2 C 7/04

識別記号

F I

C 0 9 D 4/00
A 6 1 L 27/00
B 2 9 C 39/02
G 0 2 B 1/04
G 0 2 C 7/04

D

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-228534

(22)出願日 平成10年(1998)7月30日

(31)優先権主張番号 特願平9-293299

(32)優先日 平9(1997)10月9日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 安田 徳元

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ

サーチパーク 株式会社関西新技術研究所

内

(72)発明者 井上 均

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ

サーチパーク 株式会社関西新技術研究所

内

(74)代理人 弁理士 辻 良子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性表面を有するポリマー成形品およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリマー成形品本体の表面に、成形品本体に対する接着性、耐久性、持続性に優れていて、摩擦などの外力が加わっても親水性が失われず、長期にわたって高い親水性を維持し得る親水性表面を有するポリマー成形品、特にコンタクトレンズなどの医療用品及びその製造方法の提供。

【解決手段】 親水性の型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと、型内に充填したモノマー及び/又はオリゴマーから主としてなる重合性組成物を共に重合して表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品を製造する本発明の方法、並びに前記により得られる本発明のポリマー成形品により、上記の課題が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成形品本体の表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品であって、親水性の型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと、型内に充填したモノマーおよび／またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を共に重合することにより得られたものであることを特徴とする親水性表面を有するポリマー成形品。

【請求項2】 ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角(θ)が60°未満である請求項1に記載のポリマー成形品。

【請求項3】 親水性ポリマー層が下記の数式を満足する請求項1または2に記載のポリマー成形品。

【数1】 $\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25$

(式中、 θ_1 は、ポリマー成形品表面の親水性ポリマー層を、中心平均粗さが0.5 μmである牛革に対して荷重1.3 g/cm²の条件下で押圧・接触させながらポリマー成形品を500 rpmで5000回転させてポリマー成形品表面を摩擦した後の摩擦面に対する水の接触角、 θ_0 は前記の摩擦を行う前のポリマー成形品表面の親水性ポリマー層に対する水の接触角を表す。)

【請求項4】 成形品本体の表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品であって、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角(θ)が60°未満であり、且つ前記親水性ポリマー層が下記の数式を満足することを特徴とする親水性表面を有するポリマー成形品。

【数2】 $\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25$

(式中、 θ_1 は、ポリマー成形品表面の親水性ポリマー層を、中心平均粗さが0.5 μmである牛革に対して荷重1.3 g/cm²の条件下で押圧・接触させながらポリマー成形品を500 rpmで5000回転させてポリマー成形品表面を摩擦した後の摩擦面に対する水の接触角、 θ_0 は前記の摩擦を行う前のポリマー成形品表面の親水性ポリマー層に対する水の接触角を表す。)

【請求項5】 親水性ポリマー層の厚さが0.005～1.0 μmである請求項1～4のいずれか1項に記載のポリマー成形品。

【請求項6】 前記ポリマー成形品が医療用品である請求項1～5のいずれか1項に記載のポリマー成形品。

【請求項7】 前記ポリマー成形品がコンタクトレンズである請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー成形品。

【請求項8】 (i) 親水性の表面を有する型の表面に、親水基を有するモノマーのコーティング層を形成する工程；(ii) 親水基を有するモノマーのコーティング層を形成した型内に前記親水基を有するモノマーと共に重合可能な重合性基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を充填する工程；および(iii) 前記親水基を有するモノマーおよび前記

重合性組成物を共に重合させる工程；を含むことを特徴とする親水性表面を有するポリマー成形品の製造方法。

【請求項9】 型として、水の接触角が60°未満である型表面を有するものを用いる請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】 型が、ポリビニルアルコール系重合体を成形して得られる型である請求項8または9の製造方法。

【請求項11】 ポリマー成形品が医療用品である請求項8～10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】 ポリマー成形品がコンタクトレンズである請求項8～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】 ポリビニルアルコール系重合体を成形して得られる、親水性表面を有するポリマー成形品製造用の型。

【請求項14】 水溶性ポリビニルアルコール系重合体を成形して得られる型である請求項13に記載のポリマー成形品製造用の型。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性表面を有するポリマー成形品、その製造方法およびそれに用いる型に関する。より詳細には、本発明は、ポリマー成形品本体の表面に本体に対する接着性、耐久性、持続性に優れる親水性ポリマー層を有するポリマー成形品、その製造方法、それに用いる型に関するものである。本発明のポリマー成形品は、前記した特性を活かして、親水性や生体適合性に優れることが必要な、または好ましいとされているコンタクトレンズや他の医療用品をはじめとして、広範な用途に有效地に用いることができる。そして、本発明の製造方法による場合は前記した優れた特性を有する親水性表面を有するポリマー成形品を、極めて円滑に製造することができる。

【0002】

【従来の技術】ポリマー成形品の表面を改質して成形品本体を構成するポリマーが元来有していない新しい機能を付与することが広く行われており、特に医療用品においては、生体とポリマーとの適合性を向上させる目的で種々の表面改質法が試みられている。医療用品、とりわけコンタクトレンズや眼内レンズなどの生体用レンズでは、レンズ素材としてシリコーン樹脂や、ケイ素または／およびフッ素原子を含有するアクリル樹脂が多用されているが、これらの素材は疎水性が強く、角膜へのレンズの固着、レンズの曇り、装用感の不良などを生じやすい。そのためこれらの素材から得られるコンタクトレンズなどでは、成形品表面を親水化処理して、角膜へのレンズの固着、レンズの曇りなどの欠点をなくし且つ装用感を向上させる試みが色々なされている。

【0003】コンタクトレンズ表面や眼内レンズ表面の親水化方法を大別すると、(A) レンズ形状物を予め製

50

造した後にその表面を親水化する方法、(B) 予め製造されたポリマーの架橋およびレンズへの賦形を行うのと同時にその表面を親水化する方法、(C) 重合性モノマーを用いてレンズをモールド成形する際に同時にその表面の親水化を行う方法に分けることができる。

【0004】レンズ形状物を予め製造した後にその表面を親水化する前記(A)の従来法としては、(1) アルカリ水溶液や熱塩水などによりレンズ形状物を処理する方法、(2) コンタクトレンズを希薄ガス中で放電処理する方法(特公昭55-49288号公報参照)、

(3) コンタクトレンズ表面にリン酸エステル基を有する特定の親水性モノマーまたは特定のリン脂質類似構造を有するビニルモノマーをグラフト重合させる方法(特開平6-122779号公報および特開平7-72430号公報参照)、(4) 親水基を有するモノマーが存在する雰囲気中にコンタクトレンズを入れて無電極グロー放電により該モノマーを重合させてコンタクトレンズ表面に親水性ポリマー被膜を形成・接着させる方法(特開昭53-83642号公報参照)などを挙げることができる。

【0005】しかしながら、上記(1)および(2)の従来法による場合は、レンズ表面に形成された親水性表面の親水特性が持続せず、短期間に親水性が失われるという欠点がある。また、上記(3)の従来法による場合は、コンタクトレンズ本体を構成するポリマーとグラフト重合により形成した親水性ポリマーの結合が不充分で、親水性ポリマー部分の耐久性に問題があり、やはり短期間に親水性が失われ易い。さらに、上記(4)の従来法による場合も、コンタクトレンズ表面に形成させた親水性ポリマー被膜のレンズ本体への接着が十分ではなくてレンズ本体から分離し易いために、表面の親水性が長期間持続しにくく、摩擦などの外力が加わると親水性が失われ易いという欠点がある。

【0006】また、予め製造されたポリマーの架橋およびレンズへの賦形を行うのと同時にその表面を親水化する上記(B)の従来法としては、(5) 予め製造されたポリシロキサンの表面に親水性重合体を与えるラジカル重合性前駆物質を被覆し、次いで該前駆物質およびポリシロキサンにイオン化放射線を照射して、ポリシロキサンを架橋すると共にレンズに賦形し、それと同時にポリシロキサンの表面に該前駆物質をグラフト重合させて親水性重合体で被覆されたコンタクトレンズを製造する方法(特開昭48-7755号公報)が知られている。しかしながら、この(5)の従来法では、ラジカル重合性前駆物質のポリシロキサンへのグラフト重合による接着が不充分であり、該前駆物質から形成された親水性重合体はポリシロキサンから分離し易くて耐久性がなく、実用レベルに達していない。

【0007】そして、重合性モノマーを用いてレンズをモールド成形する際に同時にその表面の親水化を行う上

記(C)の従来法としては、(6) 型の表面を共重合性官能基を有する親水性重合体からなる被膜で被覆し、その型内に疎水性ポリマーを形成するのに必要なモノマーまたはモノマー混合物を注入し、型表面に設けた被膜中に存在する官能基と共重合させることにより、その親水性重合体からなる被膜と疎水性ポリマーとを化学的に結合させて親水性ポリマー被膜を表面に有するコンタクトレンズを製造する方法(特開平2-124523号公報参照)、(7) 成形面を離型性および親水性を有するポリマーで被覆したレンズ成形用型中で(メタ)アクリル酸エステルと架橋性モノマーを主成分とするモノマー混合物を共重合してコンタクトレンズ形状の共重合体を製造した後、その表面をプラズマ処理する方法(特開平7-266443号公報参照)などが知られている。

【0008】しかし、上記(6)の従来法では、疎水性ポリマー成形品の表面上に均一な親水性ポリマー層を形成しにくく、しかも親水性ポリマー層と疎水性ポリマー成形品との結合も不十分であるため、耐久性に劣り、手擦り程度の摩擦で水濡れ性(親水性)が低下するという欠点を有する。また、上記(7)の従来法の場合は、共重合性官能基を有しない親水性ポリマーを使用して型の成形面の被覆を行っているために、重合段階では親水性ポリマー層とレンズ基材の接着界面に化学結合が実質的に形成されず、且つその後のプラズマ処理においても、プラズマにより生じた親水性ポリマー層表面の活性点がその下のレンズ基材と反応・結合する可能性が低い。そのため、この(7)の従来法による場合は、親水性ポリマー層とレンズ基材の接着性が不十分であり、親水性ポリマー層はレンズ基材から分離し易くて耐久性がなく、実用レベルに達しない。

【0009】また、上記した従来法とは別の範疇に属する方法として、(8) 少なくとも一つのシリコーンを含有するモノマーおよび少なくとも一つの親水性モノマーを鋳型内で共重合してコンタクトレンズなどの成形品を製造するに当たって、鋳型として、 α , β -オレフィン型不飽和モノニトリルと、溶融状態での加工性を高める少なくとも一つのコモノマーとのコポリマーを含有する樹脂から製造した鋳型を用いて親水性を有する成形品を製造する方法が提案されている(特表平6-503276号公報参照)。この(8)の従来法においては、明確ではないが、遅くとも重合初期の段階までに、鋳型の近傍に存在する親水性モノマーが拡散により移動し、鋳型表面のニトリル基に吸着して鋳型表面に親水性モノマーが濃縮されてコンタクトレンズの親水性表面が形成されるものと推定される。しかしながら、この(8)の従来法による場合は、成形品の表面親水化の程度は、上記した(1)～(7)の従来法に比べ弱いために、親水性に優れる表面を有する成形品が得られにくい。しかも、この(8)の従来法では、成形品の製造に用いている親水性モノマーに由来する単位が共重合単位としてコンタク

レンズなどの成形品の内部に存在するため、基材であるシリコーン樹脂が本来有する性能を阻害し、特にコンタクトレンズなどの成形品の酸素透過性が低下するという問題がある。その上、この(8)の従来法では、成形品の製造に使用できる親水性モノマーは少なくとも一つのシリコーンを含有するモノマーと相溶しうる親水性モノマーに限定されるという欠点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、親水性表面を有するポリマー成形品であって、成形品本体を構成するポリマー本来の機能が損なわれることなくそのまま保持され、且つ成形品本体の表面に、均一性、成形品本体との接着性、耐久性、持続性に優れる親水性ポリマー層を有し、時間が経過しても、摩擦などの外力が加わっても、また薬剤などと接触しても、その親水性が失われることなく、長期にわたって、高い親水性を安定して保持することのできる、高品質のポリマー成形品を提供することである。そして、本発明の目的は、上記した優れた特性を備える親水性表面を有するポリマー成形品を、確実に且つ円滑に製造することのできる製造方法を提供することである。さらに、本発明の目的は、前記の製造方法で有效地に用い得るポリマー成形品製造用の型（モールド）を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らは種々検討を重ねてきた。その結果、上記した(A)～(C)の従来法、すなわちレンズ形状物を製造した後にその表面を親水化する上記(1)～(4)の従来法、予め製造されたポリシロキサンの架橋およびレンズへの賦形と同時にその表面に親水性重合体層をグラフト重合により形成させる上記(5)の従来法、型表面を親水性ポリマーで被覆しておいてそこに重合性組成物を充填する上記(6)および(7)の従来法、または α 、 β -オレフィン型不飽和モノニトリルの共重合体からなる鋳型を用いる上記(8)の従来法に代えて、親水性を有する型表面に未重合の親水基を有するモノマーをコーティングし、親水基を有するモノマーで表面コーティングされた前記の型内にモノマーおよび／またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を充填して、親水基を有するモノマーおよび重合性組成物を共に重合させると同時に成形を行うと、均一性、成形品本体との接着性、耐久性、持続性に優れる親水性ポリマー層を成形品表面に有するポリマー成形品が得られることを見出した。さらに、本発明者らは、上記により得られる親水性ポリマー層を表面に有するポリマー成形品は、その表面の親水性ポリマー層の成形品本体との接着性、耐久性、持続性などの特性に優れていることにより、摩擦などの外力が加わったり、薬剤などと接触しても、または長い時間が経過した後でも、当初の高い親水性を良好に維持できることを見出した。そして、本発明者らは、前記し

たポリマー成形品の製造にあたっては、親水性表面を有する型、特にポリビニルアルコール系重合体の成形により得られる型が好ましく用いられることを見出し、それらの種々の知見に基づいて、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、成形品本体の表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品であって、親水性の型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと、型内に充填したモノマーおよび／またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を共に重合することに10より得られたものであることを特徴とする親水性表面を有するポリマー成形品である。

【0013】そして、本発明は、成形品本体の表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品であって、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角(θ)が60°未満であり、且つ前記親水性ポリマー層が下記の式を満足することを特徴とする親水性表面を有するポリマー成形品である。

【0014】

【数3】 $\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25$

20 (式中、 θ_1 は、ポリマー成形品表面の親水性ポリマー層を、中心平均粗さが0.5μmである牛革に対して荷重1.3g/cm²の条件下で押圧・接触させながらポリマー成形品を500rpmで5000回転させてポリマー成形品表面を摩擦した後の摩擦面に対する水の接触角、 θ_0 は前記の摩擦を行う前のポリマー成形品表面の親水性ポリマー層に対する水の接触角を表す。)

【0015】さらに、本発明は、(i) 親水性の表面を有する型の表面に、親水基を有するモノマーのコーティング層を形成する工程；(ii) 親水基を有するモノマーのコーティング層を形成した型内に前記親水基を有するモノマーと共重合可能な重合性基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を充填する工程；および(iii) 前記親水基を有するモノマーおよび前記重合性組成物を共に重合させる工程；を含むことを特徴とする親水性表面を有するポリマー成形品の製造方法である。

【0016】そして、本発明は、ポリビニルアルコール系重合体を成形して得られる、親水性表面を有するポリマー成形品製造用の型である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明のポリマー成形品には、親水性の型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと、型内に充填したモノマーおよび／またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を共に重合して得られた成形品本体の表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品であればそのいずれもが含まれる。かかる本発明のポリマー成形品は、耐久性および持続性に優れる高い親水性を有し、長期にわたって良好な親水性を保ち、摩擦やその他50の外力が加わっても、また薬剤に接触しても、親水性が

失われたり、低下することがない。

【0018】そのうちでも、本発明のポリマー成形品では、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角(θ)が 60° 未満であることが好ましい。

さらに、本発明のポリマー成形品では、その親水性ポリマー層が下記の数式を満足することが好ましい。

【0019】

【数4】 $\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25$

(式中、 θ_1 および θ_0 は前記定義のとおり。)

【0020】また、本発明のポリマー成形品には、その製法の如何に拘わらず、成形品本体の表面に親水性ポリマー層を有するポリマー成形品であって、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角(θ)が 60° 未満であり、且つ前記親水性ポリマー層が上記の数式を満足するポリマー成形品も、好ましいものとして包含される。

【0021】ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角 θ が 60° 未満であると、ポリマー成形品表面の親水性、水濡れ性が十分なものとなり、親水性、水濡れ性が要求される各種用途により効率的に用いることが可能になる。また、上記した θ_1 / θ_0 の値が1.25以下であると、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層の耐久性が一層優れたものとなり、摩擦やその他の外力が加わっても、親水性が消失したり、低下したりすることがなくなり、良好に維持される。本発明のポリマー成形品では、親水性が一層高くなる点から、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角 θ が 40° 以下であることがより好ましい。また、親水性ポリマー層の耐久性、持続性が一層良好になる点から、上記した θ_1 / θ_0 の値が小さいほど一層好ましい。

【0022】これに対して、上記した従来の親水化表面を有するコンタクトレンズなどでは、ポリマー成形品表面自体またはポリマー成形品表面における親水性ポリマー層に対する水の接触角 θ が 60° 以上であって元々親水性が不十分であるか、または当初は前記接触角 θ が 60° 未満であっても上記した θ_1 / θ_0 の値が1.25よりも大きくて親水性に耐久性がなく、摩擦などの外力が加わると親水性が速やかに失われ易い。かかる点で、本発明のポリマー成形品は、上記した従来の親水化表面を有するコンタクトレンズなどのポリマー成形品と大きく区別される。

【0023】本発明のポリマー成形品では、成形品表面における親水性ポリマー層の厚さが $0.005 \sim 10 \mu m$ の範囲であることが、親水性ポリマー層の均一性、成形品本体への親水性ポリマー層の形成のさせ易さ、成形品本体からの親水性ポリマー層の剥離や分離の防止性、耐久性などの点から好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu m$ の範囲であることがより好ましい。

【0024】本発明のポリマー成形品は、親水性ポリマー層を成形品の全表面に有していても、または成形品表面の一部に有していてもよい。ポリマー成形品の種類、形状、用途などに応じて、親水性であることが必要または好ましいものとされている表面部分に親水性ポリマー層が存在するようにすればよい。本発明のポリマー成形品が、コンタクトレンズや眼内レンズである場合はレンズの全表面に親水性ポリマー層が形成されているようになりますが好ましい。

- 10 【0025】本発明のポリマー成形品の形状や構造は特に制限されず、用途などに応じて決めることができる。また、本発明のポリマー成形品の用途なども特に制限されず、例えば、一般工業用品、生活用品、医療用品、農林水産用品などのいずれであってもよい。そのうちでも、本発明のポリマー成形品は、人工臓器、カテーテル、眼内レンズ、コンタクトレンズ、歯科材料などの医療用品として適しており、特にコンタクトレンズ、眼内レンズなどとして適している。本発明のポリマー成形品が、例えばシリコーン樹脂製のコンタクトレンズである
- 20 場合は、疎水性であるシリコーン樹脂製のレンズ本体の表面に上記した本体への接着性、耐久性、持続性に優れる親水性ポリマー層を有していることにより、角膜へのレンズの固定を防ぎ、鮮明な視力を確保し、しかも装用感、酸素透過性に優れ、汚染しにくい、耐久性に優れる高品質のコンタクトレンズを得ることができる。

- 【0026】本発明のポリマー成形品は、(i) 親水性の表面を有する型の表面に、親水基を有するモノマーのコーティング層を形成する工程；(ii) 親水基を有するモノマーのコーティング層を形成した型内に前記親水基を有するモノマーと共に重合可能な重合性基を有するモノマーおよび/またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物を充填する工程；および(iii) 前記親水基を有するモノマーおよび前記重合性組成物を共に重合させる工程を含む本発明の方法によって円滑に製造することができる。

- 【0027】上記でいう「親水性の表面を有する型」としては、型表面の少なくとも一部において、液滴法で測定した水の接触角が 60° 未満である型表面を有する型が好ましく用いられる。型表面に対する水の接触角が 60° 以上の場合は、該型表面は疎水性を示すようになり、親水基を有するモノマーの型表面に対する濡れが低下して、親水基を有するモノマーを型表面に均一にコーティングできなくなる。また、型表面への親水基を有するモノマーの吸着が弱いために次工程で型内に注入されるモノマーまたは/およびオリゴマーから主としてなる重合性組成物中に型表面にコーティングした親水基を有するモノマーが拡散てしまい、ポリマー成形品表面に親水性のコーティング層が残らなかつたり、ポリマー成形品表面における親水性ポリマー層が低減するなどの不具合を生じ易くなる。
- 40
- 50

【0028】本発明で用いる型は、その全表面が「親水性の表面」であっても、または型の表面の一部が「親水性の表面」になっていてもよく、ポリマー成形品の用途などに応じて各々に適した型を用いればよい。本発明では、使用する型の形状や種類などは特に制限されないが、成形品の取り出しが容易なように、複数個のペーツからなる型を用いることが好ましい。その場合に、上記したように、各々のペーツの全表面が親水性であっても、または成形品と接する面の一部が親水性であってもよい。

【0029】水の接触角が60°未満である型表面を実現でき、且つ親水基を有するモノマーおよび上記した重合性組成物の重合・成形を円滑に行い得る型を製造し得る材料であれば、本発明で用いる型はいずれの材料から製造されていてもよい。水の接触角が60°未満である型表面を実現でき、そのため本発明で好ましく用い得る型の例としては、ポリビニルアルコール（水の接触角38°）、ポリアクリロニトリル（同44°）、ポリアクリル酸メチル（同52°）、セルロース・アセテート（同53°）、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（同55°）などのポリマーからなる型；水の接触角が60°未満である、鉄、銅、亜鉛、スズ、ニッケル、コバルト、クロム、チタン、金、白金、銀およびこれらの合金などの金属からなる型；水の接触角が60°未満である、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、溶融石英、アルミナ、ジルコニアなどのセラミックスからなる型などを挙げることができる。

【0030】また、上記した型以外にも、本発明では型表面が親水性である型であればいずれも使用でき、例えば、疎水性材料から形成されている型の表面を親水化処理して型表面を親水性にした型なども使用することができる。そのような型としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどの疎水性ポリマーからなる型の表面を酸やアルカリによる化学処理、プラズマ処理、化学メッキ処理などによって親水化した型、炭化珪素や窒化珪素などの疎水性セラミックスからなる型の表面にプラズマCVDにより酸化被膜を形成して親水化した型などを挙げることができる。

【0031】そのうちでも、本発明では型として、ポリビニルアルコール系重合体製の型が好ましく用いられる。ポリビニルアルコール系重合体製の型は型表面に対する水の接触角が上記のように38°またはその近辺であって親水性（水濡れ性）が高く、型表面への親水基を有するモノマーの付着性が良好である。そして、ポリビニルアルコール系重合体製の型として水溶性ポリビニルアルコール系重合体からなる型を用いる場合は、型自身が水に溶解することから、型内でのポリマー成形品の製造（重合・成形）が終了した時点で、型内にポリマー成形品を入れたままの状態で型を水中に投入すると、型が溶解・消失し、型内面に密着しているポリマー成形品を

全く傷つけることなく回収することができる。ポリビニルアルコールは通常は融点付近で分解が始まるため、射出成形や押出成形などの溶融成形が困難であるが、重合度が比較的低く且つケン化度が比較的低いポリビニルアルコール（一般に重合度が200～1000で、ケン度が50～90%のポリビニルアルコール）は200°C以下の温度で射出成形や押出成形などの溶融成形が可能であることから、そのようなポリビニルアルコールを用いて射出成形や押出成形などの溶融成形を行うと、親水性の型表面を有するポリビニルアルコール製の型を射出成形や押出成形などの溶融成形によって効率的に製造することができる。

【0032】本発明では、上記した親水性の型表面に対して、親水基を有するモノマーをコーティングする。親水基を有するモノマーとしては、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などのプロトン供与性の親水基、アミノ基、イミノ基などのプロトン受容性の親水基、4級アンモニウム基、カルボン酸イオン基、スルホン酸イオン基などのイオン性の親水基、アミド基やポリオキシエチレン基などの親水基の1種または2種以上を有し、且つ重合性の炭素-炭素間二重結合を1個または2個以上有するモノマーを用いることができる。

【0033】本発明で好ましく用いられる親水基を有するモノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,2-ヒドロキシドデシル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、1,0-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、ビス{2-（メタ）アクリロイルオキシエチル}ハイドロジェンホスフェート、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とそのアルカリ金属塩、2-アミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルホスホリルコリン、1,0-（メタ）アクリロイルオキシデシルホスホリルコリン、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリド

50 ン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルオキサツリ

トン、N-ビニルサクシニミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、アリル2-ヒドロキシエチルエーテル、アリルホスホリルコリン、デセニルホスホリルコリン、スチレンスルホン酸ナトリウム、桂皮酸、p-ビニル安息香酸などを挙げることができる。本発明では、親水基を有するモノマーとして前記した化合物の1種または2種以上を用いることができる。前記したモノマーのうちで、例えば、ホスホリル基を有するモノマーを使用すると生体適合性に優れるポリマー成形品を得ることができ、またイオン性基を有するモノマーを使用するとより高い親水性表面を有するポリマー成形品を得ることができる。

【0034】また、本発明では、上記した親水基を有するモノマーと共に、本発明の目的および効果を損なわない範囲で、必要に応じて、親水基を有するモノマーと共に重合可能な他のモノマーおよび/またはオリゴマーを併用してもよく、その場合は一般に親水基を有するモノマーと共に他のモノマーおよび/またはオリゴマーを含有するモノマー組成物を用いて型表面へのコーティングが行われる。親水基を有するモノマーと併用可能なモノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、ピバリン酸ビニル、カプリル酸ビニル、安息香酸ビニルなどの単官能性モノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アジピン酸ジビニルなどの多官能性モノマーなどを挙げることができる。また親水基を有するモノマーと併用可能なオリゴマーの好ましい具体例としては、少なくとも1個の重合性基を有するアクリル系オリゴマー、ビニルエステル系オリゴマー、シリコーン系オリゴマーなどを挙げることができる。

【0035】親水基を有するモノマーと共に他のモノマーおよび/またはオリゴマーを含有するモノマー組成物を用いて型のコーティングを行う場合は、モノマー組成物中の全モノマーおよびオリゴマーの合計量に対して、他のモノマーおよび/またはオリゴマーの割合(他のモノマーおよびオリゴマーの両方を含む場合は両者の合計量)が90モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることがより好ましく、60モル%以下であることがさらに好ましい。他のモノマーおよびオリゴマーの割合が前記した90モル%を超えると、得られるポリマー成形品表面の親水性が不足する。特に、ポリマー成形品がコンタクトレンズである場合は、表面に対する水の接触角が60°未満であることが水濡れ性などの点から好ましく、接触角が60°以上になると、レンズが

曇ったり、装用感が悪くなるなどの不具合が生ずることがあるので、コンタクトレンズ表面に対する水の接触角が60°未満になるように、型表面にコーティングするモノマーの種類やモノマー組成物の組成を選択する必要がある。

【0036】型表面にコーティングする親水基を有するモノマーまたはそれを含むモノマー組成物(以下、両者を総称して単に「親水基を有するモノマー」という)は、次の工程で型内に充填された重合性組成物と共に円滑に重合(共重合)するようにするために、重合開始剤を少量含有していてもよい。重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレニトリル、ベンゾイルパーオキサイドなどの熱重合開始剤、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン、2,3-ペンタンジオン、カンファーキノン、2-メチルチオキサンソノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドなどの光重合開始剤を挙げることができる。重合開始剤の含有量は、親水基を有するモノマー100重量部に対して、一般に0.01~10重量部の割合であることが好ましい。

【0037】親水基を有するモノマーの型表面へのコーティングに当たっては、型表面に親水基を有するモノマーを均一にコーティングし得る方法のいずれもが使用でき特に制限されない。親水基を有するモノマーが固体状を呈していたり高粘性液体であって取り扱い性に劣る場合は、溶剤で希釈して用いることが好ましい。その際の溶剤としては、例えば、水、アルコール類、ケトン類、カルボン酸エステル類、エーテル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、型表面に親水基を有するモノマーをコーティングするに当たっては、例えば、親水基を有するモノマーまたはその希釈液中に型を浸漬する方法、親水基を有するモノマーまたはその希釈液を型表面に噴霧したり、スピンドルコートする方法などを挙げることができる。そして、親水基を有するモノマーを希釈用溶剤で希釈した液を用いて型表面のコーティングを行った場合は、コーティング後に乾燥して溶剤を除去する。特に、型表面に親水基を有するモノマーの単分子層を形成させたい場合は、型表面にコーティングした後に、適切に選んだ溶剤を用いて型表面に直接吸着されていない過剰の親水基を有するモノマーなどを洗い流す方法を行うとよい。

【0038】型表面におけるコーティング層の厚さは、乾燥後(溶剤除去後)で、通常0.01~1μmの範囲で且つコーティング面全体に均一であることが望ましい。これを実現する方法としては、浸漬法または噴霧法が好適に用いられる。層の厚さは、親水基を有するモノマーの溶剤による希釈倍率またはコーティング量により調整することができる。また、型表面への親水基を有するモノマーのコーティング時期は、型を組み立てる前

50

(型が各パーツに分かれている時点) または組み立てた後のいずれの段階で行ってよい。いずれの場合にも、親水性ポリマー層を形成しようとするポリマー成形品の表面部分に相当する型の表面部分に親水基を有するモノマーが斑なくコーティングされている必要がある。

【0039】上記によって型表面に親水基を有するモノマーをコーティングした後、型(型キャビティ)内に、型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと共に重合可能な重合性基を有するモノマーおよび/またはオリゴマーから主としてなる重合性組成物(以下単に「重合性組成物」ということがある)を充填する。型内に充填される重合性組成物は、ポリマー成形品本体を形成するための前駆物質であり、ポリマー成形品の用途などに応じて、それぞれに合致する重合性組成物を選択して使用するとよい。重合性組成物を構成するモノマーおよび/またはオリゴマーは、型表面にコーティングされている親水基を有するモノマーと共に重合することが必須条件であり、したがってビニル基を有するモノマーおよび/またはオリゴマーが好ましく用いられる。

【0040】重合性組成物に用いるモノマーの例としては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、トリメチルシリルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、モノ[メチルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ]ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレートなどのシロキサン(メタ)アクリレート類、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル(メタ)アクリルアミドなどのシロキサン(メタ)アクリルアミド類、2, 2, 2, -トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレートなどのフッ化アルキル(メタ)アクリレート類、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、フマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類を挙げることができる。

【0041】また、重合性組成物に用いるオリゴマーの例としては、少なくとも1個の重合性基を有するシリコーンオリゴマー、ウレタンオリゴマー、シリコーン・ウレタンオリゴマー、ブタジエンオリゴマー、(メタ)ア

クリレートオリゴマーなどを挙げることができる。さらに、重合性組成物は、必要に応じて、架橋剤として、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アジピン酸ジビニル等の多官能性モノマーを適量含有していてもよい。

本発明では、ポリマー成形品の用途などに応じて、上記したモノマーおよびオリゴマーの1種または2種以上、
10 並びに場合により上記したような架橋剤の1種または2種以上を用いて型に充填する重合性組成物を調製することができる。

【0042】ポリマー成形品が、例えば医療用品、特にコンタクトレンズである場合には、高酸素透過性のコンタクトレンズを得るために、シロキサン(メタ)アクリレート、シロキサン(メタ)アクリルアミドおよびシリコーンオリゴマーなどのシリコン化合物の1種または2種以上が重合性組成物の調製に好適に用いられる。

【0043】重合性組成物は、型内の重合を円滑に行わせる目的で、重合開始剤を適量含有していることが望ましい。重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドなどの熱重合開始剤、ベンゾインメチルエーテル、カンファーキノン、2-メチルチオキサンソン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドなどの光重合開始剤を挙げることができる。これらの重合開始剤の含有量は、重合性組成物100重量部に対して0.01~10重量部の範囲であることが好ましい。

【0044】また、目的とするポリマー成形品が高い寸法精度(成形精度)で得られるようにするために、重合性組成物の重合収縮率が10%以下であるようにして重合性組成物の調製を行うことが望ましく、そのために重合性組成物全体に含まれるビニル基1個当たりの平均分子量が200以上になるようにして、モノマー/オリゴマーの種類を選択したり、重合性組成物の組成を調整することが望ましい。

【0045】重合性組成物を型に充填した後に、型表面にコーティングした親水基を有するモノマーおよび型内に充填した重合性組成物を共に重合させ、同時に成形を行う。重合性組成物が外部から熱や光などのエネルギーを与えなくても発熱などを生じて自身で重合する場合には、型内に重合性組成物を充填するだけで重合・成形を行うことができるが、一般的には重合性組成物を型内に充填した後に外部からエネルギーを与えることにより、重合を開始して、型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと型内に充填した重合性組成物を共に重合(共重合)させて、親水性ポリマー層を表面に有するポリマー成形品を形成させる。

【0046】親水基を有するモノマーおよび/または重

合性組成物が熱重合開始剤を含有する場合は、温風、熱風、温水、热水、輻射熱、マイクロ波などによる加熱を行って、親水基を有するモノマーおよび／または重合性組成物が光重合開始剤を含有する場合は紫外線、可視光線などの光を照射して、また親水基を有するモノマーおよび／または重合性組成物が熱重合開始剤および光重合開始剤の両方を含有する場合は前記した加熱と光照射を併用して、型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと型内に充填した重合性組成物を共に重合（共重合）させるとよい。光照射によって重合を行う場合は、照射光を型内部まで到達するために、透明または半透明の型を用いる必要がある。

【0047】加熱により重合を行う場合は、加熱温度は使用する親水基を有するモノマーや重合性組成物を構成するモノマーやオリゴマーの種類、型の材質、目的とするポリマー成形品の形状や大きさなどに応じて異なり得るが、一般には、50～120℃の温度が採用される。また、光照射により重合を行う場合は、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどを用いることができる。

【0048】そして、型内での重合が進行して、外力により永久変形を起こさないような形状保持性のポリマー成形品が型内に生成した段階以降の時点で、ポリマー成形品を型から取り出す。ポリマー成形品が型に密着して型から分離しにくい場合には、超音波による振動、熱ショック、水蒸気への暴露などの手段を用いて型から分離することが可能である。また、前記したような水溶性ポリビニルアルコール系重合体から製造した水溶性の型を用いる場合は、重合物を型内に入れたまま型ごと水中に浸漬して型を溶解消失することによって、ポリマー成形品を得ることも可能である。

【0049】本発明では、型表面に施した親水性モノマーのコーティング層と、ポリマー成形品本体を形成する重合性組成物はほぼ同時に重合し、その界面において共重合による共有結合が密に生じて両者が強固に接着し、丈夫で且つ耐久性、持続性に優れる、摩擦などの外力や薬剤などによって剥離したり分離しない親水性ポリマー層がポリマー成形品本体の表面に形成される。その際に親水性ポリマー層の厚さは、ポリマー成形品の用途や種類などに応じて調節することができるが、前述のように0.005～10μmの範囲であることが好ましく、0.01～1μmの範囲であることがより好ましい。親水性ポリマー層の存在および厚さは、透過型電子顕微鏡による断面観察、X線光電子分光法、2次イオン質量分析法などの表面分析法により確認できる。

【0050】一方、予め成形して得られたポリマー成形品の表面を放電処理などの手段によって活性化して親水基を有するモノマーをグラフト重合させる前記した(A)の従来技術、および予め製造されたポリマーの架

橋およびコンタクトレンズへの賦形と同時に親水基を有するモノマーを該ポリマー表面にグラフト重合させる上記(B)の従来技術による場合は、成形品表面への親水基を有するモノマーのグラフト率が低く、その親水性層は極めて薄くて弱い。同様に、型の表面に親水性重合体を被覆し、そこに重合性モノマーを充填して成形と同時にポリマー成形品表面に該親水性重合体層を形成させる上記(C)の従来技術による場合も、その親水性重合体層とポリマー成形品本体との間の接着強度は本発明のポリマー成形品に比べて低い。

【0051】上記により得られる本発明のポリマー成形品は、その表面の少なくとも一部が親水性であることが必要または好ましいとされる各種の用途、例えば、一般工業用品、生活用品、医療用品、農林水産用品などの各種の用途に有效地に用いることができる。そのうちでも、本発明のポリマー成形品は、人工臓器、カテーテル、眼内レンズ、コンタクトレンズ、歯科材料などの医療用品として適しており、特に、コンタクトレンズ、眼内レンズとして適している。

20 【0052】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。以下の例において、型表面およびポリマー成形品表面の親水性の評価（水の接触角の測定）、並びにポリマー成形品の親水性層（親水性ポリマー層）の耐久性の評価は次の方法で行った。

【0053】(1) 型表面またはポリマー成形品表面の親水性の評価（水の接触角の測定）：型表面またはポリマー成形品表面を水および／または有機溶剤で洗浄し、30 清浄にした型表面またはポリマー成形品表面を接触角計（協和界面科学株式会社「C-P型」）にセットし、マイクロシリソジで精製水をそれらの表面上に滴下し、気／液界面と該表面がなす角度を測定して接触角とした。測定は5回繰り返し、その平均値を探って接触角(θ)として本明細書に記載した。

【0054】(2) ポリマー成形品表面の耐久性の評価（摩擦試験）：中心を軸として回転運動する円盤上に試験片（ポリマー成形品自体またはそれから採取した試験片）を固定し、幅5mmの牛革をループ状にした摩擦子

40 （直径9.6mmの環状物；試験片表面に接触する牛革の中心平均粗さ0.5μm）を円盤の回転中心から5m離れた位置の試験片上方に固定し、荷重1.3g/cm²の圧力下に試験片をその下方から前記摩擦子に対して押しつけて試験片の表面を摩擦子に押圧接触させた。円盤を500rpmで5000回転させて（回転時間10分）、試験片表面と牛革製の摩擦子の間に滑り摩擦を生ぜしめた。前記の摩擦試験を行う前の試験片表面に対する水の接触角(θ_0)と前記摩擦試験後の試験片表面に対する水の接触角(θ_1)をそれぞれ測定し、 θ_1/θ_0 の値が大きいほど【摩擦後の接触角(θ_1)】が大きいほ

ど]、試験片表面の親水性の耐久性が悪いものとして判定した。

【0055】《実施例1》

(1) 表面をアルカリ溶液(水酸化カリウム飽和イソプロパノール溶液)で洗浄したホウケイ酸ガラス板(縦×横×厚さ=50mm×50mm×3mm)(型板;水の接触角0°)を、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(以下、MPCと称す)の30%イソプロパノール溶液中に浸漬し、毎秒5mmの速度で垂直に引き上げてから風乾して、ガラス板の表面にMPCのコーティング層を形成させた。

(2) 上記(1)で得られた、MPCをコーティングしてなるガラス板のMPCコーティング面を上に向けて、その上にテフロン製の方形の型枠(内寸:縦×横×厚さ=25mm×25mm×3mm)を設置して上面の開放した型を形成した。

(3) 上記とは別に、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン12g、0.5規定塩酸3gおよびエタノール5gを混合して25℃で3日間反応させた後に、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル0.2gを添加し、減圧下にエタノールと水を除去して、シリコーンオリゴマー組成物(重合性組成物)を予め調製した。

【0056】(4) 上記(2)で準備した型内に、上記(3)で得られたシリコーンオリゴマー組成物を型キャビティ一杯になるまで流し込み、アルゴン気流下に、60℃で20時間加熱して無色透明の硬化した重合物を製造した。

(5) 上記(4)で得られた重合物を型ごと水中に一日間浸漬した後、型から外して、ポリマー成形品を得た。

(6) 上記(5)で得られたポリマー成形品の水の接触角を上記した方法で測定したところ、ガラス板(型)に接触していない表面部分(型の開放面に相当する表面部分)の接触角は82°であったのに対し、ガラス板

(型)に接触していた表面部分の接触角は38°であった。

【0057】(7) 上記(5)で得られたポリマー成形品のガラス板(型)に接触していた接触角38°の表面部分をイソプロパノールを含ませたガーゼで1回拭いた後に表面部分に対する水の接触角を再度測定したところ、接触角は38°のままであり、変化がなかった。

(8) また、上記(5)で得られたポリマー成形品を、温度25℃のイソプロパノール中に浸漬して10分間超音波処理を行った後に取り出して、ガラス板(型)に接触していた表面部分に対する水の接触角を再度測定したところ、接触角は38°であり、変化がなかった。

(9) さらに、上記(5)で得られたポリマー成形品を空気中に2ヵ月間放置した後に、ガラス板(型)に接触していた表面部分に対する水の接触角を再度測定したところ、接触角は38°のままであり、変化がなかつ

た。

【0058】(10) また、上記(5)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は38°($\theta_1/\theta_0 = 1.0$)であり、摩擦試験後も親水性(水濡れ性)の低下が全く生じておらず、ポリマー成形品表面に形成された親水性ポリマー層のポリマー成形品本体への接着性が極めて高く、且つ耐久性が極めて高いことが裏付けられた。

- 10 (11) この実施例1の結果から、親水性の型表面(ガラス板表面)に、親水基を有するモノマーのコーティング層を形成した後、その型内に重合性組成物を充填して、親水基を有するモノマーおよび重合性組成物を重合(共重合)させて得られたこの実施例1の本発明のポリマー成形品は、ポリマー成形品表面に水の接触角の極めて小さい高い親水性(水濡れ性)を有する親水性ポリマー層が形成されること、しかもその親水性ポリマー層は耐久性、持続性、ポリマー成形品本体への接着性に極めて優れていて、ポリマー成形品本体からの剥離や脱落20がなく、長期に亘ってポリマー成形品表面を高い親水性に保ち得ることがわかる。

【0059】《実施例2》

(1) 水溶性のポリビニルアルコール製(株式会社クラレ製「ボバールCP-1000」)の角板(以下「PVA製角板」という)(縦×横×厚さ=50mm×50mm×3mm)(型板;水の接触角38°)を、MPCの30%イソプロパノール溶液に浸漬し、毎秒5mmの速度で垂直に引き上げてから風乾して、PVA製角板表面にMPCのコーティング層を形成した。

- 30 (2) 上記(1)で得られたMPCコーティングしてなるPVA製角板のMPCコーティング面を上に向けて、その上に実施例1で使用したのと同じテフロン製型枠を設置して上面の開放した型をつくり、その中へ、重合度58のポリジメチルシロキサン鎖の両末端にメタクリロイルオキシプロピルジメチルシリル基が結合したオリゴマー(以下、「MPPS-60」という)に0.1重量%のベンゾインメチルエーテルを配合した重合性組成物を型一杯に充填した。

- (3) 重合性組成物を充填した型を、石英ガラス製の40密閉容器に入れ、内部をアルゴンガスで完全に置換してから、型の開放面側(PVA製角板の反対側)の垂直10cm上方から高圧水銀ランプ(120W)を20分間照射して光重合させて重合物を製造した。

【0060】(4) 上記(3)で得られた重合物を型ごと水中に一日間浸漬した後、型から外してポリマー成形品を得た。

- (5) 上記(4)で得られたポリマー成形品におけるPVA製角板(型)に接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は40°であつた。またポリマー成形品のPVA製角板(型)に接触し

ていない表面部分（開放部分）に対する水の接触角は96°であった。

(6) また、上記(4)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は39°

($\theta_1/\theta_0 = 0.98$)であった。

【0061】《実施例3》

(1) 実施例2におけるPVA製角板をステンレス鋼角板（縦×横×厚さ=50mm×50mm×3mm；水の接触角49°）に置き換えた以外は、実施例2と同様に行ってポリマー成形品を製造した。

(2) 上記(1)で得られたポリマー成形品のステンレス鋼角板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は51°を示した。また、ポリマー成形品の型に接触していない表面部分（開放部分）に対する水の接触角は実施例2と同様に96°であった。

(3) また、上記(1)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は46°

($\theta_1/\theta_0 = 0.90$)であった。

【0062】《比較例1》

(1) 実施例2において、PVA製角板にMPCコーティングを行わずにそのまま用いて型を上面の開放した型を組み立て、それ以外は実施例2と同様にしてポリマー成形品を製造した。

(2) 上記(1)で得られたポリマー成形品のPVA製角板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は98°であり、親水性（水濡れ性）を殆ど示さなかった。

【0063】《比較例2》

(1) 実施例2におけるPVA製角板をポリエチレンテレフタレート製角板（縦×横×厚さ=50mm×50mm×3mm；水の接触角64°）に置き換えた以外は、実施例2と同様に行ってポリマー成形品を製造した。

(2) 上記(1)で得られたポリマー成形品のポリエチレンテレフタレート製角板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は63°であった。

(3) この比較例2の結果から、型表面に親水基を有するモノマーをコーティングしてなる型を用い、その型内に重合性組成物を充填して型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと重合性組成物の重合を同時にを行う場合であっても、親水基を有するモノマーをコーティングする型表面が親水性でないと、親水性ポリマー層がポリマー成形品表面に円滑に形成されず、親水性の高い表面を有するポリマー成形品が得られないことがわかる。

【0064】《比較例3》

(1) 実施例2におけるPVA製角板をテフロン製角板（縦×横×厚さ=50mm×50mm×3mm；水の接触角104°）に置き換えた以外は、実施例2と同様に行ってポリマー成形品を製造した。

(2) 上記(1)で得られたポリマー成形品のテフロン製角板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は63°であった。

(3) この比較例3の結果からも、型表面に親水基を有するモノマーをコーティングしてなる型を用い、その

10 型内に重合性組成物を充填して型表面にコーティングした親水基を有するモノマーと重合性組成物の重合を同時にを行う場合であっても、親水基を有するモノマーをコーティングする型表面が親水性でないと、親水性ポリマー層がポリマー成形品表面に円滑に形成されず、親水性の高い表面を有するポリマー成形品が得られないことがわかる。

【0065】《実施例4》

(1) 実施例2の(1)において、MPCの代わりに2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートを用いて、実施例2と同様にして、PVA製角板表面に2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートのコーティング層を形成した。

(2) 上記(1)で得られた2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートコーティングPVA製角板を用いて、実施例2と同様にしてポリマー成形品を製造した。

(3) 上記(2)で得られたポリマー成形品のPVA製角板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は43°であった。

(4) また、上記(2)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は44°

($\theta_1/\theta_0 = 1.02$)であった。

【0066】《実施例5》

(1) 実施例2の(1)において、MPCの30%イソプロパノール溶液を2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（希釈せず）に置き換えて、実施例2と同様にして、PVA製角板表面に2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコーティング層を形成した。

(2) 上記(1)で得られた2-ヒドロキシプロピルメタクリレートコーティングPVA製角板を用いて、実施例2と同様にしてポリマー成形品を製造した。

(3) 上記(2)で得られたポリマー成形品のPVA製角板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は50°であった。

(4) また、上記(2)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は50°

($\theta_1/\theta_0 = 1.0$)であった。

【0067】《実施例6》

50 (1) 実施例2において、PVA製角板の代わりに実

施例1で使用したホウケイ酸ガラス板を用い、またMPCの30%イソプロパノール溶液の代わりに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの10%メタノール溶液を用いて、実施例2と同様にして、ホウケイ酸ガラス板表面に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのコーティング層を形成した。

(2) 上記(1)で得られた2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのコーティング層を有するホウケイ酸ガラス板を用いて、実施例2と同様にしてポリマー成形品を製造した。

(3) 上記(2)で得られたポリマー成形品のホウケイ酸ガラス板と接触していた表面部分に対する水の接触角を測定したところ、その接触角は38°であった。

(4) また、上記(2)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は36°。

(θ₁/θ₀=0.95)であった。

【0068】《実施例7》

(1) 水溶性の溶融成形用PVA(株式会社クラレ製「ポバールCP-1000」)を用いて射出成形を行って、キャスト重合用の型を製造した。これにより得られた型は、凸型と凹型からなり、両者を嵌合すると、半径15mm、厚さ0.5mmの円板に相当する閉鎖した型キャビティが形成されるように設計してある。

(2) 上記(1)で得られた凸型と凹型をMPCの3%イソプロパノール溶液に浸漬し、ゆっくり引き上げて、乾燥窒素ガス雰囲気中で風乾し、各型の表面にMPCをコーティングした。

(3) 上記とは別に、MPPS-60を20g、tert-ブチルメタクリレートを5gおよび2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドを0.05g混合して光重合性組成物を調製した。

【0069】(4) 上記(2)においてMPCコーティングを行った凹型内に上記(3)で調製した脱気した光重合性組成物を注入し、アルゴン雰囲気下で、それに凸型を嵌合して閉鎖した。型を高圧水銀ランプ(120W)の10cm直下に置き、紫外線を1時間照射して重合を行わせた。

(5) 上記(4)で得られた重合物を型内に入れたまま、型ごと室温下で水中に1日間浸漬したところ、PVA製の型は溶解して消失し、半径14.5mm、厚さ0.5mmの円盤状の透明なポリマー成形品が回収された。

(6) 上記(5)で得られたポリマー成形品の表面を流水で十分に水洗し、その表面に付着しているPVAを完全に洗い流した。

【0070】(7) 上記(6)で得られたポリマー成形品表面に対する水の接触角を上記した方法で測定したところ、その接触角は38°であった。

(8) また、上記(6)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は38°。

(θ₁/θ₀=1.0)であり、摩擦試験後も親水性(水濡れ性)の低下が全く生じておらず、ポリマー成形品表面に形成された親水性ポリマー層のポリマー成形品本体への接着性が極めて高く、且つ耐久性が極めて高いことが裏付けられた。

【0071】《実施例8》

10 (1) 実施例7の(1)~(6)と全く同様にしてポリマー成形品を製造した。

(2) 上記(1)で得られたポリマー成形品を0.5M-NiCl₂水溶液に1日間浸漬して染色した後、エポキシ樹脂中に包埋し、それを液体窒素で凍結してからミクロトームで切断して切片を作製した。その切片を透過型電子顕微鏡で、倍率10万倍で観察したところ、ポリマー成形品の表面に厚さが0.05~0.1μmの染色層が存在することが確認された。

20 (3) また、X線光電子分光法によって上記(1)で得られたポリマー成形品表面の元素分析を行ったところ、135eV付近に微小ながらP2pスペクトルを検出することができた。

(4) したがって、上記(2)および(3)の結果から、このポリマー成形品の表面に、リン原子、即ちMPCの親水性ポリマー層が存在することが証明される。

【0072】《比較例4》

(1) 上記した特開平2-124523号公報に開示されている従来技術と本発明を比較する目的で、この公開特許公報の実施例11の11aに記載されている方法に準じて、メタクリレート官能ヒドロキシエチルセルロース(共重合性官能基を有する親水性重合体)を合成した。

(2) 実施例7で使用したのと同じ、射出成形により得られたPVA製のキャスト重合用の型の凸型と凹型を、上記(1)で調製したメタクリレート官能ヒドロキシエチルセルロースの0.5%メチルエチルケトン溶液中に浸漬し、ゆっくり引き上げてから、乾燥窒素ガス雰囲気中で50℃に加温して乾燥して、凸型と凹型の型表面にメタクリレート官能ヒドロキシエチルセルロースのコーティング層を形成させた。

(3) 上記(2)で得られた、型表面にメタクリレート官能ヒドロキシエチルセルロースのコーティング層を有する凸型と凹型を用いて、実施例7の(3)~(6)と同様にして型内での光重合性組成物の重合、PVA製型の水中での溶解処理、得られたポリマー成形品の回収およびポリマー成形品表面の洗浄を行った。

【0073】(4) 上記(3)で得られたポリマー成形品表面に対する水の接触角を上記した方法で測定したところ、その接触角は46°であった。

50 (5) また、上記(3)で得られたポリマー成形品表

面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は 62° 。

($\theta_1/\theta_0 = 1.35$) であった。

(6) この比較例4の結果から、親水基を有するモノマーではなく、親水基を有するポリマーのコーティング層を親水性の型表面に形成し、その型内に重合性組成物を充填して重合と成形を行う従来法による場合は、ポリマー成形品の表面に存在する親水性ポリマー層はポリマー成形品本体への接着性が低く且つ耐久性に劣っており、摩擦などの外力が加わると、短期間に表面からの剥離や脱落が生じて親水性（水濡れ性）が短期間に失われてしまい、親水性を長期間にわたって安定に保持できないことがわかる。

【0074】《比較例5》特開平7-72430号公報に開示されている従来技術と本発明を比較する目的で、この公開特許公報の実施例1を参考にして次に示す方法で、グラフト重合により表面を親水化したポリマー成形品を製造した。

(1) すなわち、実施例7で使用したのと同じ水溶性のPVAからなるキャスト成形用の凸型と凹型の表面に親水基を有するモノマーのコーティングを行わずにそのまま用いて、凹型内に実施例7で用いたのと同じ光重合性組成物を注入し型を閉鎖して、実施例7と同様にして型内で重合を行った。

(2) 上記(1)で得られた重合物を型ごと水中に浸漬して実施例7と同様にしてPVA製型を水に溶解させてポリマー成形品を回収し、ポリマー成形品の表面を流水で十分水洗して、表面に付着しているPVAを完全に洗い流した。

【0075】(3) 上記(2)で得られたポリマー成形品を、放電装置（電極間6cm、電極間電圧270V、周波数60Hz）内に静置し、0.04Torrのアルゴン雰囲気中で5秒間グロー放電処理をした。

(4) 上記(3)で放電処理したポリマー成形品を空気中に曝した後、直径4cmの耐圧ガラス管に入れ、MPCの10%水溶液をポリマー成形品が完全に浸漬するまで加えてから、アルゴンガスで置換した後、減圧封管した。

(5) 上記(4)で封管した耐圧ガラス管を80℃の恒温槽中に1時間静置し、ポリマー成形品表面にMPCをグラフト重合させた。次いで、該成形体をMPC水溶液から取り出し、その表面を十分に水洗した。

【0076】(6) 上記(5)で得られたポリマー成形品表面に対する水の接触角を上記した方法で測定したところ、その接触角は 34° であった。

(7) また、上記(5)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は 77° ($\theta_1/\theta_0 = 2.26$) であった。

(8) この比較例5の結果から、予め成形されたポリ

マー成形品表面に親水基を有するモノマーをグラフト重合させる従来法による場合は、ポリマー成形品の表面に存在する親水性ポリマーを円滑に結合させることができず、ポリマー成形品の表面に摩擦などの外力が加わると、その親水性（水濡れ性）が短期間に失われてしまい、親水性を長期間にわたって安定に保持できないことがわかる。

(9) また、上記(5)で得られたポリマー成形品の表面に親水性ポリマーが存在するか否かについて調査する目的で、実施例8と同じ方法で透過型電子顕微鏡による観察とX線光電子分光法によるリンの分析を行ったところ、ポリマー成形品の表面に染色層の存在が確認されず、さらに135eV付近にP2pスペクトルが検出されず、MPCポリマー層がポリマー成形品に形成されていることを示唆する結果が得られなかった。この結果から、この比較例5で得られたポリマー成形品の表面における摩擦試験を行う前の上記した 34° という水の低い接触角は、ポリマー成形品表面に親水性ポリマー層が形成されていることによるものではなく、表面の化学変化によるものと推定される。

【0077】《比較例6》特開昭48-7755号公報に開示されている従来技術と本発明を比較する目的で、この公開特許公報の実施例3を参考にして次に示す方法で、親水性重合体を表面にグラフト重合した架橋ポリシリコキサンよりなるポリマー成形品を製造した。

(1) すなわち、表面をアルカリ溶液（水酸化カリウム飽和イソプロパノール溶液）で洗浄したホウケイ酸ガラス板（縦×横×厚さ=50mm×50mm×2mm）（型板：水の接触角 0° ）2枚を、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）の50%イソプロパノール溶液に浸漬し、毎秒5mmの速度で垂直に引き上げてから風乾して、ガラス板の表面のHEMAのコーティング層を形成させた。

(2) 上記(1)で得られたHEMAをコーティングしてなるガラス板のHEMAコーティング面を水平に保ち、その上に石英製の方形型枠（内寸：縦×横×厚さ=25mm×25mm×3mm）を設置した。

【0078】(3) 上記(2)で準備した型内に、ポリジメチルシリコキサン（ストーフアーワッカーノ.06093）を入れ、その上からHEMAをコーティングしたもう一枚のホウケイ酸ガラス板で圧接した。

(4) この状態で室温に30分間保ってモノマーを界面において平衡させ、次いで全体を片面から5メガラードおよび他面から5メガラードの総計10メガラードのイオン化用放射線にさらした。

(5) 上記(4)で得られた重合物を型ごと水中に一日浸漬した後、型から外してポリマー成形品を得た。

【0079】(6) 上記(5)で得られたポリマー成形品の水の接触角を上記した方法で測定したところ、ガラス板（型）に接触していた表面部分の接触角は 48°

であった。

(7) また、上記(5)で得られたポリマー成形品表面の摩擦試験を上記した方法で行ったところ、摩擦試験後のポリマー成形品表面に対する水の接触角は79°

($\theta_1/\theta_0 = 1.65$) であった。

(8) この比較例6の結果から、親水基を有するモノマーのコーティング層を親水性の型表面に形成し、その型内にポリジメチルシロキサンを導入し、イオン化放射線を照射してコーティング層モノマーの重合とポリジメチルシロキサンの架橋反応を同時に誘起して賦形を行う従来法による場合は、ポリマー成形品の表面に存在する親水性ポリマー層はポリマー成形品本体への接着性が低く且つ耐久性に劣っており、摩擦などの外力が加わると、短期間にポリマー成形品表面から剥離したり脱落して、親水性(水濡れ性)が短期間に失われてしまい、親水性を長期間にわたって安定に保持できないことがわかる。

【0080】《実施例9》

(1) 水溶性の溶融成形用PVA(株式会社クラレ製「ポバールCP-1000」)を用いて射出成形を行って、キャスト重合用の型を製造した。これにより得られた型は、凸型と凹型からなり、両者を嵌合すると 直径14.0mm、BC8.6、度数0、中心厚さ0.2mmのコンタクトレンズの外形に相当する密閉型キャビティが形成されるように設計してある。

(2) 上記(1)で得られた型の凸型と凹型をMPCの3%イソプロパノール溶液に浸漬し、ゆっくり引き上げて、乾燥窒素ガス雰囲気中で風乾し、各型の表面にMPCをコーティングした。

(3) 上記(2)で得られたMPCコーティングを行った凸型および凹型を用いて、以後は実施例7と同様にして、脱気した光重合性組成物を型内に注入し、高圧水銀ランプで紫外線を1時間照射して重合を行った。

(4) 上記(3)で得られた重合物を型内に入れたまま、型ごと室温下で水中に1日間浸漬したところ、PVA製の型は溶解して消失し、直径13.8mm、BC8.6、中心厚さ0.2mmの透明なコンタクトレンズが回収された。

(5) 上記(4)で得られたコンタクトレンズの表面を流水で十分に水洗し、その表面に付着しているPVA *40

*を完全に洗い流した。

(6) 上記(5)で得られたコンタクトレンズ表面に対する水の接触角を上記した方法で測定したところ、その接触角は38°であって、良好な親水性(水濡れ性)を有していた。

【0081】

【発明の効果】本発明のポリマー成形品は、均一性、成形品本体との接着性、耐久性、持続性に優れる親水性ポリマー層を成形品表面に有しているので、摩擦などの外

10 力が加わったり、薬剤などと接触しても、または長い時間が経過した後でも、当初の高い親水性を安定して良好に維持することができる。そのため、本発明のポリマー成形品は、一般工業用品、生活用品、医療用品、その他の広範な用途に有効に用いることができ、それらのうちでも、人工臓器、カテーテル、眼内レンズ、コンタクトレンズなどの医療用品として適している。特に、本発明のポリマー成形品は、コンタクトレンズや眼内レンズなどの生体用レンズとして適している。そして、本発明のポリマー成形品がシリコーン樹脂製のコンタクトレンズ

20 である場合は、コンタクトレンズの表面にシリコーン樹脂製のレンズ本体との接着性、耐久性、持続性に優れる水濡れ性の高い親水性ポリマー層を有していることにより、角膜へのレンズの固着を防ぎ、鮮明な視力を確保し、装用感、酸素透過性が優れ、汚染しにくいコンタクトレンズを提供できる。

【0082】そして、本発明の製造方法による場合は、前記した優れた特性を有する親水性表面を有するポリマー成形品を極めて円滑に且つ確実に製造することができる。さらに、本発明のポリマー成形品の製造方法に好ま

30 しく用いられるポリビニルアルコール系重合体製の型は、その型表面が高い親水性を有していて型表面に親水基を有するモノマーのコーティング層を良好に形成させることができ、しかも射出成形や押出成形などの溶融成形によって効率よく型を製造することができる。特に、ポリビニルアルコール系重合体製の型として水溶性ポリビニルアルコール系重合体製の型を用いる場合は、型内での重合・成形が終了した段階で、型内に重合物を入れたままで水中に投与すると、型が水中で溶解、消失するので、ポリマー成形品を傷つけることなく、良好に回収することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 北島 さつき
京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内
(72) 発明者 佐藤 正洋
京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

(72) 発明者 楊 武
京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内
(72) 発明者 小村 育男
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内